

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-279530

(43)公開日 平成5年(1993)10月26日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 L 25/00	LED	9166-4J		
C 0 8 J 3/20	CET B	9268-4F		
C 0 8 K 9/04	KGD	7242-4J		
C 0 8 L 25/00	LDT	9166-4J		
	LDY	9166-4J		

審査請求 未請求 請求項の数3(全11頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-75075

(22)出願日 平成4年(1992)3月31日

(71)出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 三浦 慎一

千葉県市原市青葉台1-5-1

(74)代理人 弁理士 大谷 保

(54)【発明の名称】 スチレン系樹脂組成物および照明器具の反射鏡

(57)【要約】

【目的】 シンジオタクチック構造のスチレン系樹脂が本来有する優れた耐熱性や高い機械的強度を有し、かつ表面平滑性に優れたスチレン系樹脂組成物およびそれからなる照明器具の反射鏡の開発。

【構成】 高度のシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体、カップリング剤で表面処理された無機充填材および該カップリング剤と反応可能であり、該スチレン系重合体と相溶化可能なスチレン系樹脂やポリフェニレンエーテル系樹脂からなるスチレン系樹脂組成物およびそれからなる照明器具の反射鏡。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 高度のシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体 1 0 0 重量部, (B) カップリング剤で表面処理された長径 5 ~ 1 0 0 μm , 短径 0. 1 ~ 4 μm の無機充填材 2 0 ~ 2 5 0 重量部および (C) 該カップリング剤と反応可能な極性を有し, (A) 成分と相溶化可能な樹脂 0. 1 ~ 3 0 重量部からなるスチレン系樹脂組成物。

【請求項 2】 無機充填材が、チタン酸カリウムおよび炭酸カルシウムから選ばれた少なくとも 1 種の物質である請求項 1 記載のスチレン系樹脂組成物。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 に記載のスチレン系樹脂組成物を射出成形して得られる成形体を基体とする照明器具の反射鏡。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【産業上の利用分野】 本発明はスチレン系樹脂組成物および照明器具の反射鏡に関し、さらに詳しくは、シンジオタクチック構造のスチレン系重合体が本来有する優れた耐熱性や高い機械的強度を損なうことなく、表面平滑性が大幅に向上されたスチレン系樹脂組成物、およびその成形体を基体とする照明器具の反射鏡に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】 従来、スチレン系樹脂（スチレン系重合体）は汎用樹脂として種々の分野において幅広く用いられているが、このスチレン系樹脂は一般に耐衝撃性に劣るという大きな欠点を有している。そのため、スチレン系樹脂の耐衝撃性を改良する目的でポリスチレンにゴム状重合体をブレンドしたり、あるいはゴム状重合体の存在下に、スチレンを重合させることにより、該ゴム状重合体にスチレンが一部グラフト重合され、かつスチレンの残部がポリスチレンとなって、実質上ゴム状重合体／スチレンのグラフト共重合体とポリスチレンとが混在された状態とし、いわゆるゴム状変性ポリスチレン樹脂組成物とすることが工業的に行われている。しかしながら、これらの耐衝撃性スチレン系樹脂は、耐衝撃性、耐熱性、機械的強度などの調和については必ずしも十分であるとはいえず、用途によって、これらの特性が高度にバランスのとれたスチレン系樹脂が望まれている。一般に用いられているスチレン系樹脂はラジカル重合によって得られ、その立体規則性はアタクチック構造であり、しかも非晶性のものである。したがって、耐衝撃性や機械的強度においても十分に高いものとはいえず、これらの物性の改善にも限界がある。

【 0 0 0 3 】 ところで、近年の自動車工業分野における金属部品のプラスチック化は一段とその速度を増しており、しかも代替すべきプラスチック材料に対する需要も単なる軽量化やデザインの自由度増加にとどまらず、部品の複合化による部品点検の削減によってもたらされる

トータル生産コストの抑制およびプラスチック部品自体の生産向上へと高度化している。その中でも自動車用ランブリフレクターは、比較的大型の部品であることから、軽量化や生産性向上による低コスト化が強く求められている部品である。そして、従来ランブリフレクターのプラスチック化は主としてフェノール樹脂や不飽和ポリエステルなどの熱硬化性樹脂をベースとするコンパウンドによって行われていた。しかし、熱硬化性樹脂からなるランブリフレクターは、軽量化および材料コストの低減という目的は一応達成できるものの成形サイクルが長く、金型汚れが多発するためクリーニングが頻繁に必要となる。また、成形品にバリが発生し易いため、これを除去する工程が必要になるなど生産性の点で多くの問題があり、これらの改良が望まれていた。このような生産性の問題を解決するための方法として、射出成形可能な熱可塑性樹脂の使用が考えられ、一部ではナイロン樹脂や P B T（ポリブチレンテレフタレート）、P E T（ポリエチレンテレフタレート）などのポリエステル樹脂を用いた樹脂の利用の検討も行われている。しかし、ランブリフレクターは強い光源の近傍で用いられることから高い耐熱性が要求され、しかも真空蒸着などの方法で表面を金属化された際に平滑な金属表面を与えるための高度な表面平滑性や温度、湿度などの異なる環境下でも高い寸法安定性および高い機械的強度なども同時に要求される。このため、未だこれらの諸要求を全て満足できる熱可塑性樹脂は見出されていない。さらに、P P S（ポリフェニレンスルフィド）樹脂などのポリアリーレンスルフィド樹脂と特定の無機充填材と中空状充填材からなる樹脂組成物を射出成形したランブリフレクターが提案されているが（特開平 3 - 2 0 8 2 0 1 号公報）、比重が高く実用上不向きなものであった。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】 そこで、本発明者は、上記問題点を解決するため、シンジオタクチック構造のスチレン系樹脂が本来有する優れた耐熱性や高い機械的強度を損なうことなく、表面平滑性に優れたスチレン系樹脂組成物およびそれからなる照明器具の反射鏡を開発すべく鋭意研究を重ねた。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】 その結果、高度のシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体および特定の無機充填材等を用いることによって、離型性、表面平滑性、耐熱性及び機械的強度に優れたスチレン系樹脂組成物が得られることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。すなわち、本発明は、

(A) 高度のシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体 1 0 0 重量部, (B) カップリング剤で表面処理された長径 5 ~ 1 0 0 μm , 短径 0. 1 ~ 4 μm の無機充填材 2 0 ~ 2 5 0 重量部および (C) 該カップリング剤と反応可能な極性を有し, (A) 成分と相溶化可能

な樹脂 0.1 ~ 30 重量部からなるスチレン系樹脂組成物を提供するものである。また、本発明は該組成物を射出成形して得られる成形体を基体とする照明器具の反射鏡を提供するものである。

【0006】本発明の組成物は、上記 (A)、(B) および (C) 成分よりなるものであるが、ここで (A) 成分としては、高度のシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体 (SPS) が用いられる。この高度のシンジオタクチック構造とは、立体化学構造が主としてシンジオタクチック構造、すなわち炭素-炭素結合から形成される主鎖に対して側鎖であるフェニル基や置換フェニル基が交互に反対方向に位置する立体構造を有するもののことであり、そのタクティシティーは同位体炭素による核磁気共鳴法 (^{13}C -NMR 法) により定量される。 ^{13}C -NMR 法により測定されるタクティシティーは、連続する複数個の構成単位の存在割合、例えば 2 個の場合はダイアッド、3 個の場合はトリアッド、5 個の場合はペンタッドによって示すことができるが、本発明に言う高度のシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体とは、通常はダイアッドで 85% 以上若しくはペンタッド (ラセミペンタッド) で 35% 以上、好ましくは 50% 以上のシンジオタクティシティーを有するポリスチレン、ポリ (アルキルスチレン)、ポリ (ハロゲン化スチレン)、ポリ (アルコキシスチレン)、ポリ (安息香酸エステルスチレン) 及びこれらの混合物、あるいはこれらを主成分とする共重合体を指称する。なお、ここでポリ (アルキルスチレン) としては、ポリ (メチルスチレン)、ポリ (エチルスチレン)、ポリ (イソプロピルスチレン)、ポリ (ターシャリーブチルスチレン) などがあり、ポリ (ハロゲン化スチレン) としては、ポリ (クロロスチレン)、ポリ (ブロモスチレン) などがある。また、ポリ (アルコキシスチレン) としては、ポリ (メトキシスチレン)、ポリ (エトキシスチレン) などがある。

【0007】また、この (A) 成分である SPS は、分子量や分子量分布については、特に制限はなく製造すべき組成物の用途などに応じて適宜定めればよい。なおこの (A) 成分スチレン系重合体は、融点が 260 ~ 270℃ であって、従来のアタクチック構造のスチレン系重合体に比べて耐熱性が格段に優れている。

【0008】一方、該組成物において、(B) 成分として用いられるカップリング剤で表面処理された無機充填材は、長径 5 ~ 100 μm 、好ましくは 10 ~ 80 μm 、短径 0.1 ~ 4 μm 、好ましくは 0.3 ~ 2 μm の繊維状である。この無機充填材としては、例えば、ガラス繊維、炭素繊維、有機合成繊維、ウisker、セラミック繊維、金属繊維、天然植物繊維などが挙げられる。具体的な有機合成繊維としては、全芳香族ポリアミド繊維、ポリイミド繊維などの繊維、ウisker としては、ホウ素、アルミナ、シリカ、炭化ケイ素などのウisker、

セラミック繊維としては、セッコウ、チタン酸カリウム、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、酸化マグネシウムなどの繊維、金属繊維としては、銅、アルミニウム、鋼などの繊維が挙げられるが、特にチタン酸カリウム、炭酸カルシウム、硫酸カルシウムが好ましい。ここで、無機充填材の長径が 5 μm 未満では得られるスチレン系樹脂組成物の耐熱性、機械的強度に十分な向上性が現れず、長径が 100 μm を超えると表面平滑性が低下する。一方、無機充填材の短径が 0.1 未満では組成物中に良好に分散させることが通常用いられる方法では困難となり、得られるスチレン系樹脂組成物の耐熱性、機械的強度に十分な向上性が現れず、短径が 4 μm を超えると表面平滑性が低下する。

【0009】前記無機充填材の表面処理に用いられるカップリング剤は、無機充填材と (C) 成分との反応性を良好にするために用いられるものであり、いわゆるシラン系カップリング剤、チタン系カップリング剤として、従来公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。このシラン系カップリング剤の具体例としては、トリエトキシシラン、ビニルトリス (β -メトキシエトキシ) シラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(1, 1-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリリス (2-メトキシエトキシ) シラン、N-メチル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビニルベンジル- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、トリアミノプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-(4, 5-ジヒドロイミダゾール) プロピルトリエトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、N, O-(ビストリメチルシリル) アミド、N, N-ビス (トリメチルシリル) ウレアなどが挙げられる。これらの中でも γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシランなどのアミノシラン、エポキシシランが好ましい。特に前記のアミノシランを用いることが好ましい。

【0010】また、チタン系カップリング剤の具体例としては、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホンチタネート、イソプロピルトリス (ジオクチルパイロホスフ

エート) チタネート, テトライソプロピルビス (ジオク
チルホスファイト) チタネート, テトラオクチルビス
(ジトリデシルホスファイト) チタネート, テトラ
(1, 1-ジアリルオキシメチル-1-ブチル) ビス
(ジトリデシル) ホスファイトチタネート, ビス (ジオ
クチルパイロホスフェート) オキシアセテートチタネ
ート, ビス (ジオクチルパイロホスフェート) エチレンチ
タネート, イソプロピルトリオクタノイルチタネート,
イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネ
ート, イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネ
ート, イソプロピルトリ (ジオクチルホスフェート) チタ
ネート, イソプロピルトリキミルフェニルチタネート,
イソプロピルトリ (N-アミドエチル, アミノエチル)
チタネート, ジクミルフェニルオキシアセテートチタネ
ート, ジイソステアロイルエチレンチタネートなどが挙
げられる。これらの中でも、イソプロピルトリ (N-ア
ミドエチル, アミノエチル) チタネートが好適である。

【0011】このようなカップリング剤を用いて前記無
機充填材の表面処理を行うには、通常の方法で行うこと
ができ、特に制限はない。例えば、前記カップリング剤
の有機溶媒溶液あるいは懸濁液をいわゆるサイジング剤
として無機充填材に塗布するサイジング処理、あるいは
ヘンシェルミキサー、スーパーミキサー、レーディゲミ
キサー、V型ブレンダーなどを用いての乾燥混合、スプ
レー法、インテグラルブレンド法、ドライコンセントレ
ート法など、充填材の形状により適宜な方法にて行うこ
とができるが、サイジング処理、乾式混合、スプレー法
により行うことが望ましい。また、前記のカップリング
剤とともにガラス用フィルム形成性物質を併用すること
ができる。このフィルム形成性物質には、特に制限はな
く、例えばポリエステル系、ウレタン系、エポキシ系、
アクリル系、酢酸ビニル系、イソシアネート系などの重
合体が挙げられる。

【0012】本発明においては、この (B) 成分のカッ
プリング剤で表面処理された無機充填材は、(A) 成分
100重量部に対して、20~250重量部、好ましくは
40~200重量部の割合で配合することが必要であ
る。この量が20重量部未満では充填材を添加した効果
が十分に発揮されないし、250重量部を超えると比重
が高くなり、最終成形品の軽量化が困難になるという好
ましくない事態を招来する。

【0013】前記 (C) 成分の該カップリング剤と反応
可能な極性基としては、酸ハライド、カルボニル基、酸
無水物、酸アミド、カルボン酸エステル、酸アジド、ス
ルホン基、ニトリル基、シアノ基、イソシアネート基、
オキサゾリン基、エポキシ基などである。特に好ましい極
性基は酸無水物であり、その中でも無水マレイン酸基が
好ましい。この極性基の含量は、通常は該ポリフェニレ
ンエーテルに対して0.01重量%以上であればよく、0.

0.1重量%未満では機械的強度の向上を望むことはでき
ない。また、(C) 成分は、(A) 成分と相溶化可能な
樹脂であることを条件とするが、このような樹脂として
は、種々のものが挙げられるが、そのうちスチレン系樹
脂やポリフェニレンエーテル系樹脂が好ましい。

【0014】上記ポリフェニレンエーテル系樹脂は、例
えば (1) ポリフェニレンエーテルに、前記極性基と不
飽和基とを併せもつ化合物を反応させる方法、(2) 前
記極性基を有するフェノール化合物の単独又は二種以上
を重合させる方法、(3) 前記極性基を有するフェノ
ール化合物の単独又は二種以上を、極性基の無いフェノ
ール化合物と重合させる方法などによって製造することが
できる。

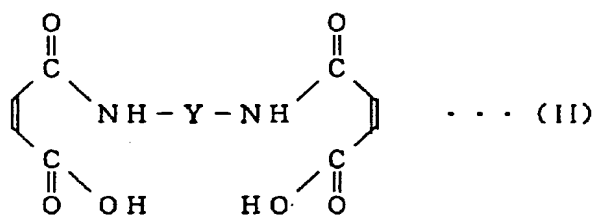
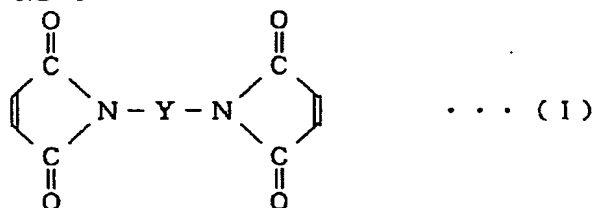
【0015】該ポリフェニレンエーテルは、それ自体公
知の化合物 (米国特許第3,306,874号, 同3,306,875
号, 同3,257,357号, 同3,257,358号各明細書) であっ
て、通常、銅アミン錯体、一種又はそれ以上の2箇所も
しくは3箇所置換フェノールの存在下で、ホモポリマー
又はコポリマーを生成する酸化カップリング反応によっ
て製造される。ここで、銅アミン錯体は、第一、第二及
び/又は第三級アミンから誘導される銅アミン錯体を使
用できる。適切なポリフェニレンエーテルの具体例とし
ては、ポリ (2, 3-ジメチル-6-エチルフェニレン
-1, 4-エーテル), ポリ (2-メチル-6-クロロ
メチル-1, 4-フェニレン) エーテル, ポリ (2-メ
チル-6-ヒドロキシジエチル-1, 4-フェニレン)
エーテル, ポリ (2-メチル-6-n-ブチル-1, 4-
フェニレン) エーテル, ポリ (2-エチル-6-イソ
プロピル-1, 4-フェニレン) エーテル, ポリ (2-
エチル-6-n-プロピル-1, 4-フェニレン) エ
ーテル, ポリ (2, 3, 6-トリメチルフェニレン-1,
4-エーテル), ポリ [2-(4'-メチルフェニル)
フェニレン-1, 4-エーテル], ポリ (2-プロモ
6-フェニルフェニレン-1, 4-エーテル), ポリ
(2-メチル-6-フェニルフェニレン-1, 4-エ
ーテル), ポリ (2-フェニルフェニレン-1, 4-エ
ーテル), ポリ (2-クロロフェニレン-1, 4-エ
ーテル), ポリ (2-メチルフェニレン-1, 4-エ
ーテル), ポリ (2-クロロ-6-エチルフェニレン-1,
4-エーテル), ポリ (2-クロロ-6-プロモフェ
ニレン-1, 4-エーテル), ポリ (2, 6-ジ-n-ブ
ロピルフェニレン-1, 4-エーテル), ポリ (2-メ
チル-6-イソプロピルフェニレン-1, 4-エ
ーテル), ポリ (2-クロロ-6-メチルフェニレン-1,
4-エーテル), ポリ (2-メチル-6-エチルフェ
ニレン-1, 4-エーテル), ポリ (2, 6-ジプロモ
フェニレン-1, 4-エーテル), ポリ (2, 6-ジ
クロロフェニレン-1, 4-エーテル), ポリ (2, 6-ジ
エチルフェニレン-1, 4-エーテル) 及びポリ (2,
6-ジメチルフェニレン-1, 4-エーテル) などが挙

げられる。

【0016】さらには、前記ホモポリマーの製造に用いられるフェノール化合物二種以上から誘導される共重合体や、スチレンなどのビニル芳香族化合物と前記のポリフェニレンエーテルとのグラフト共重合体及びブロック共重合体なども挙げることができる。これらの中で特にポリ(2,6-ジメチルフェニレン-1,4-エーテル)が好適である。また、前記極性基と不飽和基を併せもつ化合物とは、不飽和基、すなわち炭素-炭素二重結合又は炭素-炭素三重結合と、極性基としてカルボン酸基、カルボン酸より誘導される基すなわちカルボキシル基の水素原子あるいは水酸基が置換した各種の塩やエステル、酸アミド、酸無水物、イミド、酸アジド、酸ハロゲン化物あるいはオキサゾリン、ニトリル、エポキシ基、アミノ基、水酸基、さらにはイソシアン酸エステル基などを同一分子内に併せもつ化合物である。不飽和基と極性基を併せもつ化合物としては、不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸誘導体、不飽和エポキシ化合物、不飽和アルコール、不飽和アミン、不飽和イソシアン酸エステルが主に用いられる。具体的には、無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、マレイミド、マレイン酸ヒドラジド、無水マレイン酸とジアミンとの反応物、例えば一般式

【0017】

【化1】



【0018】(式中、Yは脂肪族残基又は芳香族残基である。)などで示される構造を有するもの、無水メチルナジック酸、無水ジクロロマレイン酸、マレイン酸アミド、イタコン酸、無水イタコン酸、大豆油、桐油、ヒマシ油、アマニ油、麻実油、綿実油、ゴマ油、菜種油、落花生油、椿油、オリーブ油、ヤシ油、イワシ油などの天然油脂酸、アクリル酸、ブテン酸、クロトン酸、ビニル酢酸、メタクリル酸、ペンテン酸、アングリカ酸、テブリン酸、2-ペンテン酸、3-ペンテン酸、 α -エチルアクリル酸、 β -メチルクロトン酸、4-ペンテン酸、2-ヘキセン酸、2-メチル-2-ペンテン酸、3-メチル-2-ペンテン酸、 α -エチルクロトン酸、

2,2-ジメチル-3-ブテン酸、2-ヘブテン酸、2-オクテン酸、4-デセン酸、9-ウンデセン酸、10-ウンデセン酸、4-ドデセン酸、5-ドデセン酸、4-テトラデセン酸、9-テトラデセン酸、9-ヘキサデセン酸、2-オクタデセン酸、9-オクタデセン酸、アイコセン酸、ドコセン酸、エルカ酸、テトラコセン酸、マイエリベン酸、2,4-ペンタジエン酸、2,4-ヘキサジエン酸、ジアリル酢酸、ゲラニウム酸、2,4-デカジエン酸、2,4-ドデカジエン酸、9,12-ヘキサデカジエン酸、9,12-オクタデカジエン酸、ヘキサデカトリエン酸、リノール酸、リノレン酸、オクタデカトリエン酸、アイコサジエン酸、アイコサトリエン酸、アイコサテトラエン酸、リシノール酸、エレオステアリン酸、オレイン酸、アイコサペンタエン酸、エルシン酸、ドコサジエン酸、ドコサトリエン酸、ドコサテトラエン酸、ドコサペンタエン酸、テトラコセン酸、ヘキサコセン酸、ヘキサコジエン酸、オクタコセン酸、トラアコンセン酸などの不飽和カルボン酸あるいはこれら不飽和カルボン酸のエステル、酸アミド、無水物あるいはアリルアルコール；クロチルアルコール；メチルビニルカルビノール；アリルカルビノール；メチルプロピニルカルビノール；4-ペンテン-1-オール；10-ウンデカン-1-オール；プロパルギルアルコール；1,4-ペンタジエン-3-オール；1,4-ヘキサジエン-3-オール；3,5-ヘキサジエン-2-オール；2,4-ヘキサジエン-1-オール；一般式

$C_k H_{2k-1} OH$, $C_k H_{2k-1} OH$, $C_k H_{2k-1} OH$

(式中、kは正の整数)で示されるアルコール；3-ブテン-1,2-ジオール；2,5-ジメチル-3-ヘキセン-2,5-ジオール；1,5-ヘキサジエン-3,4-ジオール；2,6-オクタジエン-4,5-ジオールなどの不飽和アルコールあるいはこのような不飽和アルコールのOH基が、NH₂基に置き変わった不飽和アミン、あるいはブタジエン、イソプレンなどの低重合体(例えば平均分子量が500~10000程度のもの)や高分子量体(例えば平均分子量が10000以上のもの)に無水マレイン酸、フェノール類を付加したもの、アミノ基、カルボン酸基、水酸基、エポキシ基などを導入したもの、さらにはイソシアン酸アリルなどが挙げられる。

【0019】また、エポキシ基を有するビニル化合物として、例えばグリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、ビニルグリシジルエーテル、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートのグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコール(メタ)アクリレートのグリシジルエーテル、グリシジルイタコネートなどが挙げられ、これらのうちグリシジルメタクリレートが特に好ましい。これらの極性基と不飽和基とを併せもつ化合物と前記ポリフェニレンエーテルを反応させる方法としては、例えば(1)極性基と不飽和基とを併せもつ化合物

とポリフェニレンエーテルとをロールミル、バンバリーミキサー、押出機などを用いて150℃～350℃の温度で熔融混練し、反応させる方法、(2)ベンゼン、トルエン、キシレンなどの溶媒中でポリフェニレンエーテルと、極性基と不飽和基を併せもつ化合物とを加熱反応させる方法などを挙げることができる。さらにこれらの反応を容易に進めるため、反応系にベンゾイルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエートなどの有機過氧化物や、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリルなどのアゾ化合物で代表されるラジカル開始剤を存在させることは有効である。より有効な方法は、ラジカル開始剤の存在下に熔融混練する方法である。

【0020】また、上記スチレン系樹脂は、その種類には特に制限はないが、(A)成分以外のSPS、アタクチック構造の汎用ポリスチレン樹脂(GPPS)、アイソタクチック構造のポリスチレン樹脂,HIPS(耐衝撃性ポリスチレン樹脂)、ABS(アクリロニトリル-ブタジエンスチレン)樹脂、SMA(スチレン-無水マレイン酸共重合体)、AS(アクリロニトリル-スチレン)樹脂、変性PPO(HIPSとポリフェニレンエーテルとのブレンド物)等である。これらは単独で使用する他、二種類以上を混合してもよい。

【0021】この(C)成分は、前記の(A)成分100重量部に対して、0.1～30重量部、好ましくは0.5～25重量部の割合で配合することが必要である。この量が0.1重量部未満では得られる組成物の機械的強度の向上効果が十分に発揮されない。また、30重量部を超えると成形時の結晶化速度が遅くなって、離型不良や冷却時間の増大による生産性の低下をもたらす。なお、この(C)成分は、予め調製しておく必要はなく、樹脂組成物を調製する際に、前記(A)成分、(B)成分および(C)成分を混合したのち、ロールミル、バンバリーミキサー、押出機などを用いて150～350℃程度の温度で熔融混練することによっても、製造することができる。

【0022】本発明のスチレン系樹脂組成物には、前記必須成分以外に、本発明の目的が損なわれない範囲で、必要に応じ各種添加剤、例えば酸化防止剤、光安定剤、滑剤、可塑剤、帯電防止剤、離型剤、着色剤など、さらには他の熱可塑性樹脂を配合することができる。この酸化防止剤としては、例えば2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール;ステアリル-β-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート;トリエチレングリコール-ビス-3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネートなどのヒンダードフェノール系やトリス(2,4-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト;4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェニル-

ジ-トリデシル)ホスファイトなどのリン系のものなどが挙げられる。光安定剤としてはヒンダードアミン系化合物やベンゾトリアゾール系化合物が好ましく用いられる。該ヒンダードアミン系化合物としては、ヘテロサイクリックヒンダードアミン化合物が好ましい。このヘテロサイクリックヒンダードアミン化合物とは、ヒンダードアミン窒素原子及び場合により他の異原子、好ましくは窒素又は酸素原子を含む6員複素環からなるものであって、このようなものとしては、例えばジ-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート;4-ベンゾイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン;コハク酸とN-(2-ヒドロキシエチル)-2,2,6,6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジンとの化合物、1,2,3,4-テトラ-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)ブタンテトラカルボキシレート;1,4-ジ-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-2,3-ブタンジオン;トリス-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)トリメリテート;1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジルステアレート;1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル-*n*-オクトエート;ビス-(1,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート;トリス-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)ニトリルアセテート;4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン;4-ヒドロキシ-1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジンなどが挙げられる。これらの中でジ-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート及びコハク酸とN-(2-ヒドロキシエチル)-2,2,6,6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジンとの縮合物が好ましい。

【0023】また、ベンゾトリアゾール系化合物としては、例えば(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール;2-(2'-ヒドロキシ-5'-*t*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール;2-(2'-ヒドロキシ-5'-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール;2-(2'-ヒドロキシ-4'-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾール;2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール;2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジイソアミルフェニル)ベンゾトリアゾール;2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジメチルフェニル)ベンゾトリアゾール;2-(2'-ヒドロキシ-3'-*t*-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール;2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール;2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジメチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール;2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジクロロフェニル)ベンゾトリアゾールなどが挙げられ、これらの中で特に2-

(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾールが好ましい。また、滑剤としては、例えばステアリン酸、ベヘニン酸の高級脂肪酸(特に、炭素数20以上のものが好ましい)、それら高級脂肪酸のカルシウム、亜鉛、マグネシウム、リチウム等の金属塩(特に、分解温度が(A)成分のSPSの融点以上のものが好ましい)、ステアシルアルコール等のアルコール、蜜蝋等のワックスが挙げられる。また、可塑剤としては、ジメチルシロキサン、メチルフェニルシロキサン、パラフィンオイル(特に、ナフテンリッチであり、高沸点であり、かつ留分分布がシャープなものが好ましい)等が挙げられる。特に好ましいものとしては、分解温度の点からメチルフェニルシロキサンである。さらに、他の熱可塑性樹脂としては、例えば極性基を有しないポリフェニルエーテルやポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリペンテンなどのポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポエチレンナフタレートなどのポリエステル、ポリフェニルスルフィドなどのポリチオエーテル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリメタクリル酸メチル、エチレン-アクリル酸共重合体、アクリロニトリル-スチレン共重合体、アクリロニトリル-塩素化ポリエチレン-スチレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、塩化ビニル樹脂、塩素化ポリエチレン、フッ素化ポリエチレン、ポリアセタール、熱可塑性ポリウレタンエラストマー、ポリブタジエン、スチレン系エラストマー(SBR, SBS, SEBS, SEPS等)、スチレン-無水マレイン酸共重合体などを挙げることができる。本発明のスチレン系樹脂組成物は、前記の各必須成分及び所望により用いられる添加成分を所定の割合で配合し、例えばバンバリーミキサー、単軸スクリュウ押出機、二軸スクリュウ押出機、コニーダ、多軸スクリュウ押出機などにより、適当な温度、例えば270~320℃の範囲の温度で十分に混練することにより、調製することができる。

【0024】本発明のランブリフレクターは、上記スチレン系樹脂組成物を射出成形機を用いて、通常シリンダー温度280~340℃、金型温度50~160℃の条件で射出成形し、得られた成形体を基体として、その表面に必要に応じて真空蒸着等の方法を用いてアルミニウム、亜鉛等の金属コーティングをすることにより得ることができる。この金属コーティングの際には、予め成形体表面をプライマー処理することもできる。なお、金属コーティング層を保護するため、トップコートを実施することも可能である。

【0025】

【実施例】次に本発明を参考例、製造例、実施例および

比較例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

参考例1

アルゴン置換した内容積500ミリリットルのガラス製容器に、硫酸銅5水塩($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 17.8g(71ミリモル)、トルエン200ミリリットル及びトリメチルアルミニウム24ミリリットル(250ミリモル)を入れ、40℃で8時間反応させた。その後、固体部分を除去して得られた溶液から、さらに、トルエンを室温下で減圧留去して接触生成物6.7gを得た。このものの凝固点降下法によって測定した分子量は610であった。

【0026】製造例1

内容積2リットルの反応容器に、精製スチレン1リットル、参考例1で得られた接触生成物をアルミニウム原子として7.5ミリモル、トリイソブチルアルミニウムを7.5ミリモル及びペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリメトキシド0.038ミリモルを用いて90℃で5時間重合反応を行った。反応終了後、生成物を水酸化ナトリウムのメタノール溶液で触媒成分を分解したのち、メタノールで繰返し洗浄後、乾燥して重合体466gを得た。この重合体の重量平均分子量を、1, 2, 4-トリクロロベンゼンを溶媒として、130℃でゲルパーミエーションクロマトグラフィーにて測定したところ290,000であり、また重量平均分子量/数平均分子量は2.72であった。また、融点及び ^{13}C -NMR測定により、この重合体はシンジオタクチック構造のポリスチレン(SPS)であることを確認した。

【0027】実施例1~10及び比較例1~9

第1表に記載の各成分を所定の配合比で混合した後、押出機にて熔融混練を行い、ペレット化した。無機充填材の表面処理は、比較例5以外、アミノシラン系カップリング剤をスプレーコートすることによって行った。得られたペレットを射出成形して試験片を作成し、下記の方法で機械的物性を求めた。その結果を第2表に示す。

(1) 曲げ強度

JIS K-7203に準拠して求めた。

(2) 曲げ弾性率

JIS K-7203に準拠して求めた。

(3) 表面平滑性

◎: 特に優れている

○: 良好

×: 劣る

(4) 離型性

◎: 特に優れている

○: 良好

×: 劣る

【0028】

【表1】

第1表

	配合比		
	(A) 成分 (重量部)	(B) 成分 (重量部)	(C) 成分 (重量部)
実施例 1	SPS (100)	チタン酸カリウム* ¹ (45)	MA-PPE* ⁸ (5)
実施例 2	SPS (100)	チタン酸カリウム* ¹ (100)	MA-PPE* ⁸ (5)
実施例 3	SPS (100)	チタン酸カリウム* ¹ (200)	MA-PPE* ⁸ (5)
実施例 4	SPS (100)	チタン酸カリウム* ¹ (100)	MA-PPE* ⁸ (1)
実施例 5	SPS (100)	チタン酸カリウム* ¹ (100)	MA-PPE* ⁸ (20)
実施例 6	SPS (100)	炭酸カルシウム ^{1*2} (60)	MA-PPE* ⁸ (5)
実施例 7	SPS (100)	炭酸カルシウム ^{1*2} (150)	MA-PPE* ⁸ (5)
実施例 8	SPS (100)	硫酸カルシウム* ⁴ (60)	MA-PPE* ⁸ (5)
実施例 9	SPS (100)	硫酸カルシウム* ⁴ (150)	MA-PPE* ⁸ (1)
実施例10	SPS (100)	チタン酸カリウム* ¹ (80) ガラス繊維* ⁹ (20)	MA-PPE* ⁸ (5)

【0029】

【表2】

第 1 表 (続 き)

	配合比		
	(A) 成分 (重量部)	(B) 成分 (重量部)	(C) 成分 (重量部)
比較例 1	SPS (100)	チタン酸カリウム*1 (10)	MA-PPE*8 (5)
比較例 2	SPS (100)	チタン酸カリウム*1 (300)	MA-PPE*8 (5)
比較例 3	SPS (100)	チタン酸カリウム*1 (100)	MA-PPE*8 (0.05)
比較例 4	SPS (100)	チタン酸カリウム*1 (100)	MA-PPE*8 (40)
比較例 5	SPS (100)	チタン酸カリウム*1 (100)	MA-PPE*8 (5)
比較例 6	SPS (100)	ガラス繊維*5 (45)	MA-PPE*8 (5)
比較例 7	SPS (100)	マイカ*6 (45)	MA-PPE*8 (5)
比較例 8	SPS (100)	タルク*7 (45)	MA-PPE*8 (5)
比較例 9	SPS (100)	炭酸カルシウム2*3 (45)	MA-PPE*8 (5)

【0030】

【表3】

第 2 表

	機械的物性				
	比重	曲げ弾性率 (kg/cm ²)	曲げ強度 (kg/cm ²)	表面平滑性	離型性
実施例 1	1. 3 2	93, 000	1, 100	◎	○
実施例 2	1. 5 4	142, 000	1, 430	◎	◎
実施例 3	1. 7 9	188, 400	1, 090	◎	◎
実施例 4	1. 5 8	141, 000	1, 300	◎	◎
実施例 5	1. 5 6	116, 000	1, 550	◎	○
実施例 6	1. 4 5	103, 000	800	○	○
実施例 7	1. 5 9	161, 000	840	○	◎
実施例 8	1. 4 1	101, 000	970	○	○
実施例 9	1. 5 6	170, 000	890	○	◎
実施例 10	1. 5 3	118, 000	1, 400	○	◎

【 0 0 3 1 】

【表 4】

第 2 表 (続 き)

	機械的物性				
	比重	曲げ弾性率 (kg/cm ²)	曲げ強度 (kg/cm ²)	表面平滑性	離型性
比較例 1	1. 1 8	52, 000	750	◎	×
比較例 2	1. 8 6	220, 000	990	◎	◎
比較例 3	1. 5 4	140, 000	980	◎	×
比較例 4	1. 5 5	101, 000	1, 680	◎	×
比較例 5	1. 5 4	140, 000	980	◎	×
比較例 6	1. 2 7	102, 000	1, 750	×	◎
比較例 7	1. 3 1	73, 000	700	×	○
比較例 8	1. 2 8	97, 000	1, 080	×	○
比較例 9	1. 3 4	61, 000	500	○	×

【 0 0 3 2 】 * 1 : ティスモー D, 大塚製薬 (株) 製,
長径 20 μm × 短径 0.5 μm

* 2 : 針状炭酸カルシウム, 丸尾カルシウム (株) 製,
長径 40 μm × 短径 2 μm

* 3 : ホワイトトン P-30, 東洋ファインケミカル製,
長径 4 μm × 短径 4 μm

* 4 : Franklin Fiber, U.S. GYPSUM 社製, 長径 50 μm
× 短径 2 μm

* 5 : チョップドストランド, 日本電気硝子 (株) 製,
長径 3 mm × 短径 13 μm

* 6 : スゾライトマイカ, (株) クラレ製, 長径 30 μ
50 m × 短径 30 μm

* 7 : LMS-300, 富士タルク (株) 製, 長径0.8 μm × 短径0.8 μm

* 8 : 無水マレイン酸によるポリフェニレンエーテル変性体

* 9 : ガラス繊維, 日本硝子繊維 (株) 製, 長径80 μm × 短径0.5 μm

【0033】

【発明の効果】本発明のスチレン系樹脂組成物は、結晶化を促進する条件である高温金型での離型性が良好であるとともに、シンジオタクチック構造のスチレン系重合体が本来有する優れた耐熱性や高い機械的強度を損なうことなく、表面平滑性が大幅に改良されたものであり、一般構造材、電気・電子部品、自動車部品など、特に照明器具の反射鏡の素材として好適に用いられる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
F 2 1 M 1/00	K	9249-3K		
3/02	E	9249-3K		
// F 2 1 Q 1/00	F	9032-3K		
F 2 1 V 7/22	Z	2113-3K		
(C 0 8 L 25/00				
71:00)				
(C 0 8 L 25/00				
55:02)				